

ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

Publication number: JP56065146

Publication date: 1981-06-02

Inventor: KODERA NOBUKAZU; MIZUMURA YUTAKA; MIYAKE
HIDEO

Applicant: TOYO BOSEKI

Classification:

- international: G03G9/087; G03G9/08; G03G9/087; G03G9/08; (IPC1-
7): G03G9/08

- European:

Application number: JP19790141732 19791031

Priority number(s): JP19790141732 19791031

Report a data error here

Abstract of JP56065146

PURPOSE: To prevent the offset of a toner to a heat fixing roll by using noncrystalline polyester and crystalline polyester as the binder resin of the toner. CONSTITUTION: 50-95pts.wt. Noncrystalline polyester with ≥ 40 deg.C glass transition temp., 80-150 deg.C softening point and 1,000-10,000 number average mol. wt. and 50-5pts.wt. crystalline polyester with ≥ 0 deg.C glass transition temp., 110-220 deg.C m.p. and 8,000-40,000 number average mol. wt. are melted, mixed, pulverized, mixed with carbon black, pulverized with a ball mill, melted, and mixed with a roll mill. This mixture is cooled, finely pulverized, and classified to obtain a toner. When the glass transition temp., softening point and mol. wt. of each of the resins used are without the above-mentioned ranges, the resulting toner has defects such as the occurrence of blocking in storage, or of excess heat generated by fixing.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

【物件名】

刊行物 3

【添付書類】

7  161

刊行物 3

⑨ 日本国特許庁 (J P)

訂正有り
⑩ 特許出願公告

⑥ 特許公報 (B 2)

昭62-39428

⑨ Int. Cl.⁴
G 03 G 8/08識別記号
3 3 1庁内整理番号
7381-2H

⑨ 公告 昭和62年(1987)8月22日

発明の数 1 (全7頁)

⑨ 発明の名称 電子写真用トナー

⑨ 特 願 昭54-141732

⑨ 公 開 昭56-65146

⑨ 出 願 昭54(1979)10月31日

⑨ 昭56(1981)6月2日

⑨ 発 明 者 小 寺 宣 一 京都市伏見区祐山毛利長門西町62番地の2

⑨ 発 明 者 水 村 裕 滋賀県浜岡郡志賀町高城434番地の17

⑨ 発 明 者 三 宅 英 男 大津市あかね町17番13号

⑨ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪市北区堂島浜二丁目2番8号

審 査 官 矢 沢 清 純

1

⑨ 特許請求の範囲

1 バインダーが、酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を60モル%以上含み、アルコール成分として炭素原子数2～5のアルキレングリコールを60モル%以上含むガラス転移温度40℃以上、軟化点90～130℃および数平均分子量1000～10000の非晶性ポリエステル(A)50～95重量%と酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を50モル%以上含み、アルコール成分としてエチレングリコール、1, 4-ブタンジオールおよび1, 4-シクロヘキサジメタノールからなる群から選ばれた1種又は2種以上のグリコールを60モル%以上含むガラス転移温度0℃以上、融点130℃～200℃および数平均分子量3000～40000の結晶性ポリエステル(B)50～5重量%からなることを特徴とする電子写真用トナー。

発明の詳細な説明

本発明は定着ロールへの離型性において改良された電子写真用トナーに関する。

従来、種々の画像形成法によりトナー像が形成され、必要に応じて転写され、最終画像支持体上にこの画像が定着されることが知られている。用いられるトナーとしては一般には熱可塑性樹脂に着色剤を配合した後、微粉化したものが用いられる。熱可塑性樹脂としては、ポリスチレン樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂等が知られている。着色剤としてはカーボンブラックが最も多く使用されてお

2

り、着色剤は熱可塑性樹脂と配合後、1～20μ程度に微粉化され、更に鉄粉又はガラスビーズと混合されて静電潜像の現像に用いられている。形成されたトナー像は熱、圧力により支持体上に定着される。従来より、この定着方式は熱によるものが多く使用されており、紙などの支持体の劣化温度以下の温度で定着が行なわれている。

ところが最近になって、複写作業の効率化を計るため高速定着が叫ばれるようになってきた。従来の熱定着方式で高速定着を計るためには熱可塑性樹脂の軟化点を低下し、容易に熱融着するような試みが検討されたが、樹脂の軟化点を低下すると使用中にトナー粒子が凝集しブロッキングを起こすという問題が生じてきた。そこで高速定着の一方式として、より熱伝導性の良い熱ローラーによる定着方法が行なわれるようになってきている。熱ローラー定着方式は熱定着方式に比べ、熱効率が高いため、より短時間で定着をすることができるといえる長所をもつ反面、トナーが直接熱ロールと接触するため、しばしばトナーが熱ロールに付着し、オフセット現象を引き起こすためその改良が望まれていた。

この改良方法としては、ゴム系樹脂のような圧力感応性のある樹脂等をトナー中に配合する試みが行なわれているが、トナー製造時、均一に分散しにくい、あるいは熱混合後、微粉化が困難になるという欠点があり、配合時容易に均一分散し、しかも室温で容易に微粉化でき、なおかつ

(2)

特公 昭 62-39428

3

圧力感応性を有することにより熱ローラーへのオフセット現象のない離型性のよいトナー用熱可塑性樹脂が強く望まれていた。

ところでポリエステル樹脂をトナー用バインダーとして用いる試みは、例えば特公昭48-12580号公報、特開昭50-75043号公報、特開昭50-99740号公報、特開昭50-99741号公報等が知られており、1部結晶性セグメントを導入したブロック共重合ポリエステルについても、例えば特開昭50-87032号公報で知られている。しかしながら、いずれも熱ローラーへのオフセット現象を充分防止できるものではなく、しかも特開昭50-87032号公報はガラス転移温度が室温以下(20℃～100℃)であるため、微粉砕化が極めて困難であるという欠点を有している。

一方、2種類のポリエステル樹脂を使用するというものは、例えば特開昭52-50241号公報等があるが、目的とするところが耐衝撃性、及び低温溶融化を改良するために100℃以下の低ガラス転移点を有するポリエステル樹脂を配合するもので、熱ローラーへのオフセット性、微粉砕化、及び貯蔵時の耐ブロッキング性は充分なものではない。

本発明等は上記した問題点を解決するため鋭意研の結果、バインダーとしてガラス転移温度が40℃以上の非晶性ポリエステル樹脂に融点130℃～200℃の結晶性ポリエステル樹脂を配合することにより、優れた微粉砕性、耐ブロッキング性を有し、なおかつ熱ローラーに対して優れた離型性を有する電子写真用トナーが得られることを見出し本発明に到達した。

すなわち、本発明はバインダーが酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を60モル%以上含み、アルコール成分として炭素原子数2～5のアルキレングリコールを60モル%含むガラス転移温度40℃以上、軟化点90～130℃、および数平均分子量1000～10000の非晶性ポリエステル50～95重量%と酸成分として芳香族ポリカルボン酸成分を50モル%以上含み、アルコール成分としてエチレングリコール、1,4-ブタンジオールおよび1,4-シクロヘキサジメタノールからなる群から選ばれた1種又は2種以上のグリコールを60モル%以上含むガラス転移温度0℃以上、融点130℃～200℃、および数平均分子量3000～40000の結晶性ポリエステル50～5重量%からなることを特徴と

4

する電子写真用トナーである。

本発明の電子写真用トナーは定着時、熱ローラーに対する離型性に優れ、カブリのない鮮明な画像を得ることができ、さらにトナー製造時の微粉砕性及び貯蔵時の耐ブロッキング性に優れている。

本発明の非晶性および結晶性ポリエステルは酸成分としてテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸、p-(2-ヒドロキシエトキシ)安息香酸等の芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、フマル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、デカメチレンジカルボン酸等の脂肪族ポリカルボン酸等があり、アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等の脂肪族ポリオール、1,4-シクロヘキサジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等の脂環族ポリオール、ビスフェノールAのエチレンオキシド又はプロピレンオキシド付加物等を挙げることができる。

本発明のガラス転移点40℃以上、軟化点80℃～150℃、および数平均分子量1000～10000の非晶性ポリエステルは、芳香族ポリカルボン酸成分が酸成分中、60モル%以上、望ましくは80モル%以上含まれ、芳香族ポリカルボン酸の少なくとも50モル%はテレフタル酸であることが好ましい。アルコール成分は、炭素原子数2～5のアルキレングリコール、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチングリコールを単独もしくは併用することによりアルコール成分中、60モル%以上、望ましくは80モル%以上含まれる。

本発明の非晶性ポリエステルは、ガラス転移温度が40℃以上、望ましくは45℃以上であるが、40℃未満の場合には得られたトナーが貯蔵時ブロッキングを起こし、実用上の欠陥となる。又、同時に軟化点90～130℃を有することが必要であるが、90℃未満では得られたトナーの貯蔵時の安定性が不良となり、130℃を越えると定着時、過大

(3)

特公 昭 62-39428

5

の熱量を必要とするため目的とする高速定着性が不良となる。又、数平均分子量が1000~10000、望ましくは2000~6000であり、分子量が1000未満では得られたトナーは圧力感応性は認められず定着用熱ローラーへの離型性が悪く、逆に1000を

5 越えると支持体への接着性が不良となり、又微粉砕化が困難になるという欠点が生じてくる。
本発明のガラス転移温度0℃以上、融点130℃~200℃、および数平均分子量3000~40000を有する結晶性ポリエステルは芳香族ポリカルボン酸成分が酸成分中50モル%以上、望ましくは70モル%以上含まれ、芳香族ポリカルボン酸の少くとも50モル%はテレフタル酸であることが好ましい。アルコール成分は、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタ

10 ノールを単独もしくは併用することによりアルコール成分中60モル%以上、望ましくは80モル%以上含む。
本発明の結晶性ポリエステルはガラス転移温度が0℃以上、望ましくは22~60℃であるが、0℃

20 未満では、得られたトナーの微粉砕化が困難となるばかりでなく、定着ローラーへの離型性も不充分となる。
本発明の結晶性ポリエステルは示差熱分析装置による明確な結晶の融解ピークを有し、その温度が130℃~200℃の範囲であることが必要で、130℃未満では目的とする圧力感応性が得られず、得られたトナーの熱ローラーへの離型性が悪くなり、一方200℃を越えると、非晶性ポリエステルとの熱混合を高圧で行う必要があり、この場合ポ

30 リエステルの分解が起こり再現性の良い高性能のトナーを得ることができない。
本発明の結晶性ポリエステルはポリエステル合成後20℃まで放冷し続いてその状態で1週間放置したときの試料の結晶融解熱がポリエステルのくり返し単位当り100cal以上の結晶性であることが好ましい。ポリエステルのくり返し単位当りの結晶融解熱が100cal以下の場合には、目的とする圧力感応性が不充分なものとなり、得られたトナーの熱ローラーへの離型性が悪くなる。特に望まし

40 くは200cal以上である。
本発明の非晶性ポリエステルと結晶性ポリエステルとの配合比率は非晶性ポリエステル50~95重量%、望ましくは65~90重量%、結晶性ポリエ

6

テル50~5重量%、望ましくは35~10重量%であり、非晶性ポリエステルが50重量%未満では、熱溶解が困難となり、高速定着の目的に適さない。一方、非晶性ポリエステルが95重量%を越えると圧力感応性が消え、トナーの熱ローラーへの離型性が悪くなる。

本発明のトナーで使用する着色材としては公知の染料、顔料がすべて使用可能であるが、例えば、カーボンブラック、鉄黒、金属錯塩染料、ベンガラ、フタロシアニンブルー、クロム黄、などが挙げられるがこれに限定されるものではない。又、本発明のトナーで使用するキャリアーとしては鉄粉、ニッケル粉、ガラスビーズおよびこれらの表面を樹脂等で処理したものが使用される。

15 本発明は2種のポリエステルのバインダーとした、微粉砕性、耐ブロッキング性、熱ローラーへの離型性に優れた電子写真用トナーであるが、本発明の性能を損なわない範囲内で公知の熱可塑性樹脂、例えば本発明外のポリエステル樹脂、ウレタン樹脂、エポキシ樹脂、エチレン-エチルアクリレート樹脂、フェノール樹脂、スチレン-ブタジエン樹脂、キシレン樹脂、ブチラール樹脂等を混合又は変成により使用しても良い。これら公知の熱可塑性樹脂の配合量はトナー用バインダー中

25 20重量%を越えないことが好ましい。
以下、実施例により本発明を詳細に説明する。ポリエステルの製造例および実施例中、単に部とあるのは重量部を意味する。また、樹脂の各種の測定は以下の方法によつた。

○ 融点、ガラス転移点

示差走査型熱量計（島津製作所製）により、昇温速度10℃/分で測定した。

○ 結晶融解熱

示差走査型熱量計により昇温速度10℃/分にて測定したものであり、インディウム金属の融解熱を基準にして算出したポリエステルのくり返し単位当りの熱量で示す。

○ 軟化点

JIS K2351に従って測定した。

○ 数平均分子量（蒸気圧法）

分子量測定装置（日立製、115型）により測定した。

○ 圧力感応性

130℃におけるトナーの溶解粘度をフローテ

(4)

特公 昭 62-39428

7

8

スター（島津製作所製）で、圧力を逐て測定し10⁵kg/cm²荷重下の溶融粘度と10⁵kg/cm²荷重下の溶融粘度との比で圧力感応性を示した。

非晶性ポリエステル（A-1）の製造 1

ジメチルテレフタレート350部、エチレングリコール150部、ネオペンチルグリコール112部および酢酸亜鉛0.18部を混合し150℃～210℃で3時間エステル交換反応を行った。次に210℃～240℃で徐々に減圧し、60分間で20mmHgまで真空にした後、無水トリメリット酸38部を加え、常圧下240℃で30分間反応させポリエステル（A-1）を得た。

ポリエステル（A-1）はガラス転移点58℃、軟化点120℃、数平均分子量3200を有し、示差走査型熱量計による結晶吸熱ピークは認められなかった。又、ポリエステル（A-1）の組成はNMR分析の結果、酸成分としてテレフタル酸90モル%、トリメリット酸10モル%、アルコール成分としてエチレングリコール62モル%、ネオペンチングリコール38モル%であった。同様にしてポリエステル（A-2～A-4）を得た。これらの

ポリエステルの測定結果を第1表に示した。

結晶性ポリエステルの製造 1

ジメチルテレフタレート232部、ジメチルイソフタレート155部、1,4-ブタンジオール396部およびテトラ-*n*-ブチルチタネート0.21部を混合し、160℃～210℃で3時間エステル交換反応を行った。次に、210℃～250℃で60分間に20mmHgまで減圧し、更に250℃で0.3mmHg以下の真空下40分間重縮合反応を行いポリエステル（B-1）を得た。

ポリエステル（B-1）はガラス転移点32℃、数平均分子量12000、示差走査型熱量計で152℃に結晶融解による吸熱ピークを持つ結晶性ポリエステルであった。又、ポリエステル（B-1）の組成はNMR分析の結果、酸成分としてテレフタル酸60モル%、イソフタル酸40モル%、アルコール成分として1,4-ブタンジオール100%であった。同様にしてポリエステル（B-2～B-3）を得た。これらのポリエステルの測定結果を第1表に示した。

第 1 表

ポリエステルの酸成分 およびアルコール成分 (モル%)	ポ リ エ ス テ ル						
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3
テレフタル酸	90	50	80	83	60	75	75
イソフタル酸		40	20		40		25
トリメリット酸	10			5			
コハク酸		10					
セバシン酸				12		25	
エチレングリコール	62	95	70			62	
プロピレングリコール				70			
ネオペンチルグリコール	38		30				
1,4-ブタンジオール					100		83
1,6-ヘキサジオール							17
BPA-EO2.1モル付加物 ^{a)}				30			
1,4-シクロヘキサジメグ ノール						38	
トリメチロールプロパン		5					
特性値							
ガラス転移点 (°C)	58	46	60	51	32	38	24

(5)

特公 昭 62-39428

9

10

ポリエステル およびアルコール成分 (モル%)	ポ リ エ ス テ ル						
	A-1	A-2	A-3	A-4	B-1	B-2	B-3
軟化点 (°C)	120	98	128	108	—	—	—
融 点 (°C)	—	—	—	—	152	141	160
数平均分子量	3200	3500	4400	2800	12000	17000	21000

*) ビスフェノールAのエチレンオキサイド2.1モル付加物

なお結晶性ポリエステル(B-1~B-3)の結晶融解熱は760cal/単位(B-1)、485cal/単位(B-2)および820cal/単位(B-3)であつた。

実施例 1

ポリエステル(A-1)100部とポリエステル(B-1)25部とを200°Cで溶融混合後、粗粉碎したものを100部とカーボンブラック(エフテックス-8、キヤボット社製)5部とをボールミルで混合粉碎した後、ロールミルにて溶融混合し、冷却型細川式微粉碎機により微粉碎した。得られた微粉末を分級して3~20μmを選別しトナーとした。

このトナー10部に対し、キャリアー鉄粉(EFV200/300、日本鉄粉社製)90部を混合し現像剤とした。この現像剤を用い乾式普通紙電子写

真複写機(ゼロックス4000、富士ゼロックス社製)で複写を行つたところカブリのない鮮明な画像が得られた。

なお用いたトナーの圧力感応性を評価したところ130°Cで100kg/cm²荷重下の溶融粘度に対する10kg/cm²荷重下の溶融粘度の比は25であつた。また、このトナーを35°Cの恒温槽内に1週間放置しておいたがブロッキングは全く生じなかつた。

実施例 2~4

実施例1と同様の方法によりポリエステル(A-1)~(A-4)とポリエステル(B-1)~(B-3)をそれぞれ第2表に示される割合で便用しトナー及び現像剤を製造し、乾式普通紙電子写真複写機により複写を行つた。その結果を第2表に示した。

第 2 表

ポリエステル (wt%)	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
A-1	80	75	80	75	100		30
A-2							
A-3							
A-4							
B-1	20	25	20	25		100	70
B-2							
B-3							
特性値及び評価							
カブリの有無	無	無	無	無	有	定	有
鮮明性	良好	良好	良好	良好	良好	著	不良
粉碎性	良好	良好	良好	良好	良好	せ	不良
耐ブロッキング性	良好	良好	良好	良好	良好	ず	良好
溶融粘度比*)	25	12	9	44	1.0		測定不可

*) 130°Cにおける100kg/cm²荷重下の溶融粘度に対する10kg/cm²荷重下の溶融粘度の比率。

(6)

特公 昭 62-39428

11

12

比較例 1～3

実施例1と同様の方法によりポリエステル(A-1)と(B-1)を用い第2表に示される割合でトナー、現像剤を製造し、複写試験を行った。その結果を第2表に示した。

非晶性ポリエステルの製造 2

ジメチルテレフタレート184部、ジメチルイソフタレート155部、エチレングリコール159部、ネオペンチルグリコール166部、酢酸亜鉛0.17部および三酸化アンチモン0.16部を混合し、150℃～220℃で3時間エステル交換反応を行なった後、セバシン酸42部を加え220℃～250℃、30分エステル化反応を行なった。次いで、250℃～260℃、1時間かけて20mmHgまで減圧し、更に0.3mmHg以下、260℃で1時間重合反応を行ないポリエステル(A-5)を得た。

* ポリエステル(A-5)はガラス転移点48℃、軟化点142℃、数平均分子量15000を示し、示差走査型熱量計による結晶吸熱ピークは認められなかった。

5 又、ポリエステル(A-5)の組成はNMR分析の結果、酸成分としてテレフタル酸50モル%、イソフタル酸40モル%、セバシン酸10モル%、アルコール成分としてエチレングリコール52モル%、ネオペンチルグリコール48モル%であつた。

10 同様の方法によりポリエステル(A-6)～(A-7)を得た。これらのポリエステルの特性値を第3表に示した。

結晶性ポリエステルの製造 2

上記非晶性ポリエステルの製造2と同様の方法により製造したポリエステル(B-4)～(B-7)特性値を第3表に示した。

第 3 表

ポリエステルの酸成分 とアルコール成分 (モル%)	ポ リ エ ス テ ル						
	A-5	A-6	A-7	B-4	B-5	B-6	B-7
テレフタル酸	50	70	80	55	60	45	100
イソフタル酸	40		20		40	45	
セバシン酸	10	30		45		10	
エチレングリコール	52	55	70	100			100
ネオペンチルグリコール	48	45	30				
1,4-ブタンジオール					100	100	
特性値							
ガラス転移点 (℃)	48	7	32	-25	26	19	67
軟化点 (℃)	142	123	67	-	-	-	-
融 点 (℃)	-	-	-	130	153	102	265
数平均分子量	15000	20000	840	15000	2500	18000	17000

なお結晶性ポリエステル(B-4～B-7)の結晶融解熱は140cal/単位(B-4)、780cal/単位(B-5)、345cal/単位(B-6)および2500cal/単位(B-7)であつた。

比較例 4～11

35 実施例1と同様の方法により各種ポリエステルを用い第4表に示されている割合で、トナー、現像剤を製造し、複写試験を行った。その結果を第4表に示した。

(7)

特公 昭 62-39428

13

14

第 4 表

ポリエステル (%)	比 較 例							
	4	5	6	7	8	9	10	11
A-1	80	80	80	80	80			
A-5						80		
A-6					20		80	
A-7								80
B-1						20	20	20
B-4	20							
B-5		20						
B-6			20					
B-7				20				
特性値及び評価								
カブリの有無	有	有	有	有	有	無	融着し	有
鮮明性	良	好	良	好	良	好	粉砕困	良
粉砕性	不	良	良	好	不	良	不	良
耐ブロッキング性	不	良	良	好	不	良	不	良
溶融粘度比	1.6	1.2	1.3		1.2	14		1.0

実施例 4

ポリエステル (A-3) 100部とポリエステル (B-3) 25部とを200℃で溶融混合後、粗粉碎したものを100部に対しエポキシ樹脂 (エビユート 1004、シエル化学製) 10部とカーボンブラック (エフテックス-8、キャボット社製) 5部とをボールミルで混合粉碎した後、ロールミルにて溶融混合した。冷却後、細川式微粉碎機により微粉 30 砕した。得られた微粉末を分級して3~20μを選別しトナーとした。このトナー10部に対しキャリ

ア-鉄粉 (EEV200/300、日本鉄粉社製) 90部を混合し現像剤とした。この現像剤を用い乾式普通紙電子写真複写機 (ゼロックス4000、富士ゼロックス社製) で複写を行ったところカブリのない鮮明な画像が得られた。

なお用いたトナーの圧力感応性を評価したところ、130℃で100kg/cm²荷重下の溶融粘度に対する10kg/cm²荷重下の溶融粘度の比は12であつた。またこのトナーを35℃恒温槽内に1週間放置しておいたがブロッキングは全く起こらなかった。